

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-519146

(P2005-519146A)

(43) 公表日 平成17年6月30日 (2005. 6. 30)

| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------------------|---------------|-------------|
| C08G 18/67 | C08G 18/67 | 2H047 |
| C08F 290/06 | C08F 290/06 | 2H050 |
| C08G 18/83 | C08G 18/83 | 4J034 |
| C08G 59/20 | C08G 59/20 | 4J036 |
| G02B 6/00 | G02B 6/00 391 | 4J127 |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁) 最終頁に続く | | |

(21) 出願番号 特願2003-571327 (P2003-571327)
 (86) (22) 出願日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年10月28日 (2004. 10. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2002/002381
 (87) 国際公開番号 W02003/072625
 (87) 国際公開日 平成15年9月4日 (2003. 9. 4)
 (31) 優先権主張番号 2002-11002
 (32) 優先日 平成14年2月28日 (2002. 2. 28)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 504329148
 ルバンティックス・カンパニー・リミテッ
 ド
 大韓民国、キュンキード 425-110
 、アンサンシー、モクネードン、ナンバー
 403-2
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊

最終頁に続く

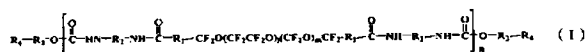
(54) 【発明の名称】 光導波路用光硬化性樹脂組成物およびそれから製造された光導波路

(57) 【要約】

【課題】 光導波路の製造に有用な光硬化性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 下記式 (I) のフッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマー、反応性モノマーおよび光開始剤を含む、光導波路の製造に使用するための光硬化性樹脂組成物。

【化 1】



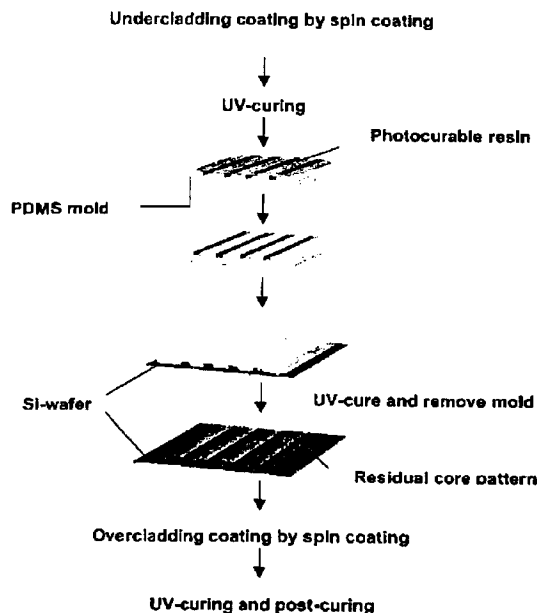
(式中、

R₁ は、-CH₂O-または-CH₂ (OCH₂CH₂)_mO-
 -;

R₂ は、炭素数 6 ~ 100 の芳香族または脂肪族炭化水素基;

R₃ は、炭素数 2 ~ 10 の芳香族または脂肪族炭化水素基;

R₄ は、メタ (アクリレート) 基またはエポキシ基であ

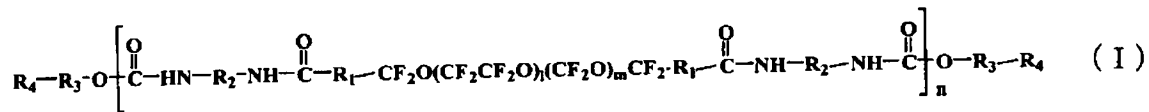


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) のフッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマー。

【化 1】



(式中、

R_1 は、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}-$;

R_2 は、炭素数 6 ~ 100 の芳香族または脂肪族炭化水素基 ;

R_3 は、炭素数 2 ~ 10 の芳香族または脂肪族炭化水素基 ;

R_4 は、メタ (アクリレート) 基またはエポキシ基である)。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の式 (I) のフッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマー、反応性モノマーおよび光硬化性開始剤を含む、光導波路の製造に使用するための光硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記フッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマーが、ポリオールとジイソシアネートをウレタン反応触媒の存在下で反応させた後、得られた生成物と少なくとも一つの (メタ) アクリロイル基および一つのヒドロキシ基を有するヒドロキシ (メタ) アクリロイル基、または少なくとも一つのエポキシ基および一つのヒドロキシ基を有するヒドロキシエポキシをウレタン反応触媒および重合開始剤の存在下で反応させることによって製造されることを特徴とする、請求項 2 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ポリオールが 500 ~ 10,000 の平均分子量を有し、フッ素化されたパーフルオロポリエーテルポリオールまたはパーフルオロポリエーテル鎖の末端に非フッ素化ポリエーテル基を有するパーフルオロポリエーテルポリオールを含むことを特徴とする、請求項 3 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ジイソシアネートが、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、1,6-ヘキサジイソシアネート (HDI)、1,8-オクタメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート (TMXDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (HMDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4-ブプロモ-6-メチル-1,3-フェニレンジイソシアネート、4-クロロ-6-メチル-1,3-フェニレンジイソシアネート、2,4-ジイソシアネートで末端化されたポリ (1,4-ブタンジオール) トリレン、ジイソシアネートで末端化されたポリ (1,4-ブタンジオール) イソホロン、2,4-ジイソシアネートで末端化されたポリ (エチレンアジペート) トリレン、ポリ [1,4-フェニレンジイソシアネート-コーポリ (1,4-ブタノール)] ジイソシアネート、ポリヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-ジイソシアネートで末端化されたポリ (プロピレングリコール) トリレン、ポリ (テトラフルオロエチレンオキシド-コージフルオロメチレンオキシド) α , ω -ジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,5-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネートおよびこれらの混合物からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 3 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記少なくとも一つの (メタ) アクリロイル基および一つのヒドロキシ基を有するヒド

10

20

30

40

50

ロキシ（メタ）アクリレートが、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、2-メタクリロキシエチル 2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリカプロラクトンポリオールモノ（メタ）アクリレートおよびこれらの混合物からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 3 記載の光硬化性樹脂組成物。

10

【請求項 7】

前記少なくとも一つのエポキシ基と一つの水素基を有する水素シエポキシが、グリシドールまたはエポキシ化テトラヒドロベンジルアルコールであることを特徴とする請求項 3 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記光反応性モノマーが少なくとも一つの水素（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレートまたは少なくとも一つのエポキシ基を有する光反応性モノマーであることを特徴とする請求項 2 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

前記（メタ）アクリレートが、フッ素化された（メタ）アクリレートまたは非フッ素化（メタ）アクリレートであり、前記フッ素化された（メタ）アクリレートが、2-パーフルオロオクチルエチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、2-パーフルオロアルキルエチルアクリレートおよび 2-パーフルオロアルキルメタクリレートからなる群から選ばれ；前記非フッ素化（メタ）アクリレートが、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフルル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、2-（2-エトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、ラウシル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ポリカプロラクトン（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、イミドアクリレート、エトキシ化されたノニルフェノールアクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノール A ジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンジメタノールジアクリレート、トリス [2-（アクリロイルオキシ）エチル] イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキシド 3 モル付加されたトリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキシド 6 モル付加されたトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートからなる群から選ばれる請求項 8 記載の光硬化性樹脂組成物。

30

40

【請求項 10】

50

前記少なくとも一つのエポキシ基を有する光反応性モノマーが、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビスー(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、3-エチルー3-ヒドロキシメチルーオキセタン、1, 2-エポキシヘキサデカン、アルキルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルジグリコールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、PEG#200ジグリシジルエーテル、PEG#400ジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、PPG#400ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、プロピレンオキシド変形ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルおよびトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルからなる群から選ばれることを特徴とする請求項8記載の光硬化性樹脂組成物。

10

【請求項11】

複屈折率が 1×10^{-4} 以下であり、熱分解温度が300℃以上であり、屈折率を1.38～1.54の範囲に調節でき、粘度を50～2000cpsの範囲に調節できることを特徴とする請求項2～10のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項12】

請求項2～10のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物を下部クラッド層としてシリコンウエハ上にコーティングした後、コーティングされた層をUV照射によって光硬化させる段階；前記光硬化性樹脂組成物をコア層としてエッチングされたコアパターンを有するシリコンモールド上にコーティングした後、コーティングされたコア層をシリコンウエハ上にコーティングされた下部クラッド層に付着し、UV照射によってコア層を光硬化させた後、シリコンモールドを除去する段階；および前記光硬化性樹脂組成物を上部クラッド層としてコア層上にコーティングした後、上部クラッド層をUV照射によって光硬化させる段階を含む、光導波路の製造方法。

20

【請求項13】

請求項12の方法によって製造された光導波路。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

30

【0001】

本発明は、熱安定性および光透過度が改善された光硬化性樹脂組成物、およびマイクロモルディング技法によって前記樹脂組成物から製造された光導波路に関する。

【背景技術】**【0002】**

情報通信分野において、光導波路の開発は巨大容量の情報通信を可能にする重要な課題として認識されている。光導波路のような光通信部品を製造するための材料として、通常ガラスまたはその他の結晶性無機材料が使用されてきた。しかし、これらの材料は高価であり、加工が難しいという短所がある。

【0003】

40

最近、PMMA（ポリメチルメタクリレート）およびPS（ポリスチレン）のような高分子素材は、ガラスまたはその他の結晶性無機材料に比べて安価であり、加工が容易であるため、より一般的に用いられている。このような高分子素材を用いる場合、通常の場合よりも光帯域幅が広く、柔軟性が高い薄膜型光導波路を提供できる。また、前記高分子素材に官能性化合物または官能基を混入することによって光導波路が得られる。

【0004】

しかし、PMMAおよびPSは、近赤外線領域、すなわち、1.0～1.8μmの波長帯において分子中のC-H結合が光を吸収するので、重水素化またはフッ素化されたPMMA（すなわち、水素原子が重水素またはフッ素原子で置換されたPMMA）が開発され

50

た。このような重水素化またはフッ素化されたPMMAの吸光帯域は近赤外線領域から遠赤外線領域に移動する。

【0005】

前述の光導波路のコアを構成するPMMA、PSおよび重水素化またはフッ素化されたPMMAはガラス転移温度が低い。たとえば、PMMAおよび重水素化されたPMMAのいずれもガラス転移温度が約100℃であり、これらは熱処理によって容易に軟化し得るため熱安定性が低い（非特許文献1参照）。

【0006】

低い熱安定性の問題を解決するために、日本電気電話株式会社(NTT Co., Ltd)は、特定の過フッ素化されたポリイミド重合体を開発した。これらの重合体は大きい複屈折率によって偏光独立が難しく、比較的大きい吸収性による光損失が生じるという問題がある（非特許文献2参照）。

10

【0007】

アライドシグナル社(Allied Signal Co., Ltd.)は、アクリレートの光架橋(photo-cross linking)特性を用いて、最大限高い、たとえば、350℃の熱分解温度(T_d)を有する、熱安定性の高いUV-硬化性フッ素化されたアクリレート(UV-curable fluorinated acrylate)を開発した。前記UV-硬化性フッ素化されたアクリレートは1.3~1.6の範囲で屈折率を連続的に調節でき、複屈性(Δn)が0.0008と低く、1.3 μ mおよび1.55 μ m波長における光損失がそれぞれ0.03dB/cmおよび0.05dB/cmと低い。

20

【0008】

さらに、水素原子がフッ素および塩素で置換されたポリイミドが開発されたが、これは複屈折が非常に大きい（非特許文献3参照）。また、熱硬化技術によって製造された、熱硬化性のフッ素化されたポリアリーレンエーテルは熱安定性の面で優れるが、生産性が低い（非特許文献4参照）。

【0009】

したがって、近赤外線領域における光損失が少なく、複屈折率が低く、低い屈折率を有する伝統的な光ファイバと同等な光導波路用光硬化性樹脂組成物が依然として要求されている。

【0010】

伝統的に、導波路は導波路の形態と一致するマスクセットをコーティングされたコア層基板に塗布し、フォトリソグラフィ法によって基板をエッチングしてパターンを形成し、マスクを取り外した後、導波路材料層を付着することを含む工程によって製造されてきた。しかし、このような通常の方法は、製造に多くの時間がかかり、エッチング工程が難しく、多重モード導波路の場合、単一モード導波路とは異なり、コア物質を40 μ m以上の深さにエッチングしなければならないという問題がある。

30

【0011】

したがって、本発明者らは、前記で提示した必要条件を満足する新規な光硬化性組成物およびマイクロモルディング方法を用いて前記光硬化性樹脂組成物から製造された光導波路を開発することによって本発明を完成するに至った。

40

【非特許文献1】S. Imamura et al., Electronics Letters, 27, 1342, 1991

【非特許文献2】T. Matsuda et al., Electronics Letters, 29(3), 269, 1993

【非特許文献3】K. Han et al., Polym. Bull., 41, 455, 1998

【非特許文献4】J. Polym. Sci., Polym. Chem., 37, 235, 1999

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

したがって、本発明の目的は、光損失および複屈折率が低く、熱安定性を有する、光導波路の製造に使用するための光硬化性樹脂組成物を提供することである。

【0013】

50

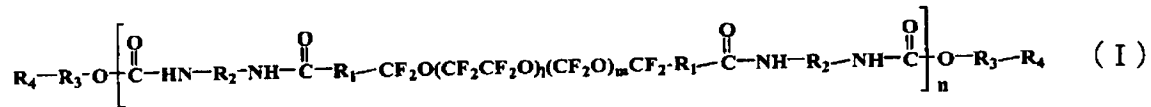
本発明の他の目的は、マイクロモールディング法を用いて前記光硬化性樹脂から製造された光導波路を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の一実施態様によって、本発明では、下記式（I）のフッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマー、反応性モノマーおよび光開始剤を含む、光導波路の製造に使用するための光硬化性樹脂組成物が提供される。

【化2】



10

【0015】

（式中、

R_1 は、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}-$;

R_2 は、炭素数 6 ～ 100 の芳香族または脂肪族炭化水素基 ;

R_3 は、炭素数 2 ～ 10 の芳香族または脂肪族炭化水素基 ;

R_4 は、メタ（アクリレート）基またはエポキシ基である）。

20

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、通常のエッチング工程なしでUV照射のみで容易に光導波路を製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

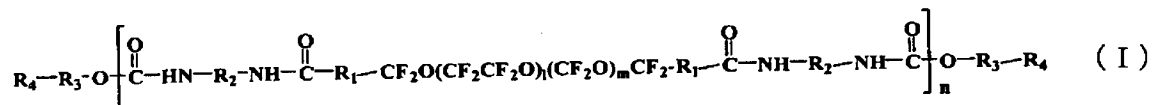
以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0018】

本発明は、下記式（I）のフッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマー、反応性モノマーおよび光開始剤を含む、光導波路の製造に使用するための光硬化性樹脂組成物を提供する。

30

【化3】



【0019】

（式中、

R_1 は、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}-$;

R_2 は、炭素数 6 ～ 100 の芳香族または脂肪族炭化水素基 ;

R_3 は、炭素数 2 ～ 10 の芳香族または脂肪族炭化水素基 ;

R_4 は、メタ（アクリレート）基またはエポキシ基である）。

40

【0020】

（A）フッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマー

本発明の組成物として用いられるフッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマー（A）は、（a）ポリオール、（b）ジイソシアネート、（c）ヒドロキシ（メタ）アクリレートまたはヒドロキシエポキシ、（d）ウレタン反応触媒および（e）重合開始剤を用いて製

50

造される。

【0021】

(a) ポリオール

前記フッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマー (A) の製造に用いられるポリオールは分子量が500～10,000であり、好ましくは、フッ素化されたパーフルオロポリエーテルポリオール (perfluoropolyether polyol) またはパーフルオロポリエーテル鎖の末端に非フッ素化ポリエーテル基を有するパーフルオロポリエーテルポリオールが含まれる。前記ポリオールはオリゴマー組成物の総量を基準として20～80重量%の含量で用いられる。

【0022】

(b) ジイソシアネート

前記フッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマー (A) の製造に用いられるジイソシアネートは、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、1,6-ヘキサレンジイソシアネート (HDI)、1,8-オクタメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート (TMXDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (HMDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4-ブromo-6-メチル-1,3-フェニレンジイソシアネート、4-クロロ-6-メチル-1,3-フェニレンジイソシアネート、2,4-ジイソシアネートで末端化されたポリ(1,4-ブタンジオール)トリレン、ジイソシアネートで末端化されたポリ(1,4-ブタンジオール)イソホロン、2,4-ジイソシアネートで末端化されたポリ(エチレンアジペート)トリレン、ポリ[1,4-フェニレンジイソシアネート-コーポリ(1,4-ブタノール)]ジイソシアネート、ポリヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-ジイソシアネートで末端化されたポリ(プロピレングリコール)トリレン、ポリ(テトラフルオロエチレンオキシド-コージフルオロメチレンオキシド) α , ω -ジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,5-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネートおよびこれらの混合物からなる群から選ばれることが好ましい。

【0023】

前記ジイソシアネートは、オリゴマー組成物の総量を基準として10～50重量%の含量で用いられる。

【0024】

(c) ヒドロキシ(メタ)アクリレートまたはヒドロキシエポキシ

前記フッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマー (A) の製造に用いられるヒドロキシ(メタ)アクリレートまたはヒドロキシエポキシは、少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基および一つのヒドロキシ基を有する化合物 (c_1)、または少なくとも一つのエポキシ基および一つのヒドロキシ基を有する化合物 (c_2) である。

【0025】

化合物 (c_1) の代表的な例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、2-メタクリロキシエチル2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンポリオールモノ(メタ)アクリレートおよびこれらの混合物である。

【0026】

化合物 (c_2) の代表的な例としては、グリシドールおよびエポキシ化されたテトラヒ

10

20

30

40

50

ドロベンジルアルコールがある。

【0027】

前記ヒドロキシ（メタ）アクリレートまたはヒドロキシエポキシはオリゴマー組成物の総量を基準として5～50重量%の含量で用いられる。

【0028】

（d）ウレタン反応触媒

ウレタン反応触媒は反応過程においてオリゴマー組成物の総量を基準として0.01～1重量%の含量で添加される。

【0029】

ウレタン反応触媒の代表的な例としては、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、n-ブチルチンラウレート、トリスチラミン、2-メチルトリエチレンジアミドおよびこれらの混合物が含まれる。

【0030】

（e）重合開始剤

重合開始剤は、オリゴマー組成物の総量を基準として0.01～1重量%の含量で用いられる。

【0031】

重合開始剤の代表的な例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、パラベンゾキノン、フェノチアジンおよびこれらの混合物を挙げることができる。

【0032】

前記光硬化性オリゴマー（A）は通常の方法で製造でき、具体的な製造例は次の通りである。

【0033】

フラスコにフッ素化されたパーフルオロポリエーテルポリオールまたはパーフルオロポリエーテル鎖の末端に非フッ素化ポリエーテル基を有するポリオールを入れ、減圧下で水分を除去する。イソシアネートおよびウレタン反応触媒を反応混合物に加えながら200～300rpmで攪拌する。反応は65～85℃の温度で-OHピークがIRスペクトル上で観察されなくなるまで約2～3時間行う。この際、反応を終結するために引き続いて触媒をさらに加えてもよい。次に、重合開始剤およびヒドロキシ（メタ）アクリレートまたはヒドロキシエポキシ化合物を反応混合物に加え、生成した混合物を70～90℃の温度で加熱し、これに適当量の触媒を加えた後、-NCOピークがIRスペクトル上で消滅するまで反応させることによって、本発明のフッ素化された光硬化性ウレタン組成物を得る。

【0034】

平均分子量が2,000～50,000のフッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマー（A）は、従来のウレタンオリゴマーに比べて屈折率が低く、1.1～1.8μmの波長領域における光透過性に優れている。

【0035】

フッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマー（A）は、本発明の光硬化性組成物の総量を基準として20～80重量%の含量で用いられる。

【0036】

（B）光反応性モノマー

本発明の組成物に用いられる光反応性モノマーは、少なくとも一つの（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレート（B₁）または少なくとも一つのエポキシ基を有する光反応性モノマー（B₂）であってもよい。

【0037】

光反応性モノマーは（メタ）アクリロイルまたはエポキシ官能基の数によって、多官能性モノマー、2官能性モノマー、3官能性モノマーなどに区分される。

【0038】

少なくとも一つの（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレート（B₁）はフ

10

20

30

40

50

ッ素化されたか、または非フッ素化（メタ）アクリレートであってもよい。

【0039】

単官能性フッ素化された（メタ）アクリレートとしては、2-パーフルオロオクチルエチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、2-パーフルオロアルキルエチルアクリレートおよび2-パーフルオロアルキルメタクリレートが含まれる。

【0040】

単官能性非フッ素化（メタ）アクリレートの代表的な例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、2-（2-エトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ポリカプロラクトン（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレートおよびイミドアクリレートがある。

10

【0041】

本発明に用いられる2官能性非フッ素化（メタ）アクリレートの例としては、エトキシ化されたノニルフェノール（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレートおよびトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカンジメタノールジアクリレートがある。

20

【0042】

3官能性または多官能性の非フッ素化（メタ）アクリレートの好ましい例としては、トリス[2-（アクリロイルオキシ）エチル]イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキシド付加されたトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリス（アクリロオキシエチル）イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートおよびカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートがある。

30

【0043】

少なくとも一つのエポキシ基を有する光反応性モノマー（B₂）の代表的な例としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー3, 4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、ビス-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）アジペート、3-エチルー3-ヒドロキシメチルーオキセタン、1, 2-エポキシヘキサデカン、アルキルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルジグリコールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、PEG#200ジグリシジルエーテル、PEG#400ジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、PPG#400ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水素化されたビスフェノールAジグリシジルエーテル、プロピレンオキシド変形ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルおよびトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルがある。

40

【0044】

50

前記光反応性モノマーは本発明の光硬化性樹脂組成物の総量を基準として20～80重量%の含量で使用できる。

【0045】

(C) 光重合開始剤

本発明に使用され得る光重合開始剤は、好ましくはIrgacure #184、Irgacure #907、Irgacure #500、Irgacure #651、Darocure #1173、Darocure #116、CGI #1800、CGI #1700、UVI-6990、UVI-6974、Sarcac CD1010、Sarcac CD1011、Sarcac CD1012、Sarcac K185またはこれらの混合物であってもよい。

10

【0046】

前記光重合開始剤は、本発明の光硬化性樹脂組成物の総量を基準として1～10重量%の含量で使用できる。

【0047】

(D) 熱安定化剤

さらに、貯蔵安定性を改善する目的で、様々な酸化防止剤および熱安定化剤を使用できる。

【0048】

熱安定化剤は、本発明の光硬化性樹脂組成物の総量を基準に0.01～5重量%の含量で使用することが好ましい。

20

【0049】

(E) 酸化防止剤

本発明に使用され得る酸化防止剤の例としては、Irganox 1010、Irganox 1035、Irganox 1076（チバガイギ社製）およびこれらの混合物を挙げることができ、本発明の光硬化性樹脂組成物の総量を基準に0.01～5重量%の含量で使用されることが好ましい。

【0050】

本発明の光導波路用光硬化性樹脂組成物は通常の方法によって製造できる。好ましい製造例は次の通りである：15～50℃および60%以下の湿度条件で前記(A)～(E)成分の混合物を重合反応器に入れ、500～1000rpmの速度で攪拌して光硬化性樹脂組成物を製造する。反応温度が15℃未満の場合はオリゴマー(A)の粘度が非常に高いため問題が発生し、50℃を超える場合は反応生成物が架橋される。

30

【0051】

光硬化性樹脂組成物の製造は組成物が1.38～1.54の範囲の屈折率および50～2000cpsの範囲の粘度を有するように調節してもよい。さらに、本発明の樹脂組成物は貯蔵安定性に優れ、約300℃程度に高い熱分解温度および 1×10^{-4} 以下の複屈折率を有する。

【0052】

また、本発明のフッ素化された光硬化性樹脂組成物は光通信波長領域、すなわち、0.85μm、1.3μm、1.55μmの波長においてそれぞれ90%以上の優れた光透過度を有し、特に0.85μmの波長において0.3dB/cm程度の光損失を有する。さらに、本発明の光硬化性樹脂組成物は、従来の樹脂組成物の硬化に使用された熱硬化方式の代わりに室温におけるUV照射によって簡便に硬化させてもよい。

40

【0053】

また、本発明は、本発明の光硬化性樹脂組成物から光導波路を製造する方法を提供し、この方法は、本発明の光硬化性樹脂組成物を下部クラッド層としてシリコンウエハ上にコーティングした後、コーティングされた層をUV照射によって光硬化させる段階；前記光硬化性樹脂組成物をコア層としてエッチングされたコアパターンを有するシロキサンモールド上にコーティングした後、コーティングされたコア層をシリコンウエハ上にコーティングされた下部クラッド層に付着し、UV照射によってコア層を光硬化させた後、シロキ

50

サンモールドを除去する段階；および前記光硬化性樹脂組成物を上部クラッド層としてコア層上にコーティングした後、上部クラッド層をUV照射によって光硬化させる段階を含む。

【0054】

本発明に係る光導波路の製造の好ましい態様は次の通りである。

【0055】

図1において、フォトレジストによって目的とする形態のコアパターンを基板上に形成し、前記基板上にポリジメチルシロキサン層をコーティングした後、室温で放置して気泡を除去する。その後、基板上のポリジメチルシロキサンを30～100℃で2～10時間硬化させた後、基板を除去してポリジメチルシロキサンモールドを得る。得られたシロキサンモールドは本発明の光硬化性樹脂組成物でスピンコーティングし、この際、樹脂組成物はコアパターン部分のみを充填する。光硬化性樹脂組成物を下部クラッド層としてシリコンウエハ上にコーティングした後、コーティングされた層をUV照射によって光硬化させ、シロキサンモールド上にコーティングされたコア樹脂層の表面を下部クラッド層の物質に付着する。得られた製造物をUV照射によって光硬化させた後、シロキサンモールドを除去する。上部クラッド層物質として、本発明の光硬化性樹脂組成物をコア層にコーティングし、UV照射によって硬化させて光導波路を得る。このようなマイクロトランスファーマールド技法を用いることによって、光導波路は従来技術に比べて短時間で簡単な工程で製造できる。さらに、本発明の方法は、フォトレジスト材料の種類によって1mm×1mmサイズの大きい光導波路、およびコアパターンに従ってシングルモードまたはマルチモード光導波路を容易に製造できる。

【実施例】

【0056】

以下、本発明を下記実施例によってさらに詳細に説明する。ただし、これらは本発明を例示するためのものであり、本発明の範囲を制限しない。

【0057】

オリゴマーの製造

〔製造例1〕

フッ素化されたポリエーテル（Fluorolink E10、製造元：Ausimount Co., Ltd.イタリア）375.27gおよびイソホロンジイソシアネート（IPDI）89.38gの混合物を40～60℃に加熱した後、n-ブチルチンラウレート（DBTL）0.10gを加えながら200～300rpmで攪拌した。反応を約75℃で-OHピークがIRスペクトル上で観察されなくなるまで行った。これに、ヒドロキノンモノメチルエーテル（HQMM）0.13gおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレート（2-HEMA）34.85gを加え、混合物を約80℃で-NCOピークがIRスペクトル上で完全に消滅するまで反応させてフッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマーを得た。

【0058】

〔製造例2～13〕

下記表1に示す成分を用いて製造例1と同様な工程を繰り返して様々なフッ素化されたウレタンオリゴマーを得た。

10

20

30

40

【表 1】

| 製造例 | (a) ポリオール | | (b) ジイソシアネート | | (c) ヒドロキシ(メタ)アクリレートまたはヒドロキシエポキシ | |
|-----|------------------|---------|--|---------|---------------------------------|--------|
| 1 | Fluorolink E10 | 375.27g | イソホロンジイソシアネート(IPDI) | 89.38g | 2-ヒドロキシエチルメタアクリレート(2-HEMA) | 34.85g |
| 2 | Fluorolink E | 405.53g | | 67.61g | | 26.36g |
| 3 | Fluorolink D10/H | 368.23g | | 94.45g | | 36.82g |
| 4 | Fluorolink D | 375.27g | | 89.38g | | 34.85g |
| 5 | Fluorolink D10 | 368.23g | | 94.45g | | 36.82g |
| 6 | Fluorolink E10 | 368.74g | テトラメチルキシレンジイソシアネート(TMIXDI) | 96.52g | | 34.24g |
| 7 | | 391.76g | ヘキサンジイソシアネート(HDI) | 71.36g | 2-ヒドロキシプロピルアクリレート(2-HPA) | 36.38g |
| 8 | | 375.97g | 4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI) | 88.62g | | 34.91g |
| 9 | | 177.94g | 2,4-ジイソシアネートで末端化されたポリ(1,4-ブタンジオール)トリレン | 305.04g | | 16.52g |
| 10 | | 390.45g | 2,4-トルエンジイソシアネート | 72.79g | 4-ヒドロキシシクロヘキシルアクリレート | 36.26g |
| 11 | | 375.27g | イソホロンジイソシアネート(IPDI) | 89.38g | | 38.9g |
| 12 | | 367.39g | | 87.50g | | 44.61g |
| 13 | | 386.68g | | 92.10g | グリシドール | 20.72g |

【0059】

光導波路用樹脂組成物の製造

[実施例1～10および比較例1]

下記表2に示す成分(A)～(D)およびZ-6030(Dow Corning Co., Ltd.)を添加剤として反応器に入れ、25℃の温度および30～60%の相対湿度下で300～1000rpmで攪拌して様々なフッ素化された光硬化性樹脂組成物を得た。

【表 2】

| | | 実施例 | | | | | | | | | | 比較例1 |
|--------------------------------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
| (A) オリゴマー | 製造例 1 | 40 | 40 | | | | | | | | | |
| | 製造例 3 | | | 40 | 40 | | | | | | | |
| | 製造例 4 | | | | | 40 | 40 | | | | | |
| | 製造例 6 | | | | | | | 40 | 40 | | | |
| | 製造例 11 | | | | | | | | | 40 | 40 | |
| | UVE-150 ^{*1} | | | | | | | | | | | 40 |
| (B) 反応性モノマー | SR-339 ^{*2} | 25 | 35 | 20 | 30 | 20 | 30 | 25 | 35 | 20 | 30 | 20 |
| | ^{*3} | 25 | 15 | 20 | 20 | 20 | 20 | 25 | 15 | 20 | 20 | 10 |
| | ^{*4} | | | 10 | | 10 | | | | 10 | | 20 |
| (C) 光開始剤 Darocure#1173 ^{*5} | | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 |
| (D) 熱安定化剤 BHT ^{*6} | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| Z-6030 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 合計 | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

注) *1 : Croda社製

*2 : Sartomer社製

*3 : 2-パーフルオロオクチルエチルアクリレート

*4 : 2-ヒドロキシプロピルアクリレート

*5 : チバガイギ社製

*6 : 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (Aldrich社製)

【0060】

物性評価

前記実施例 1-10 および比較例 1 で製造された樹脂組成物の各々の物性を下記方法によって評価し、その結果を表 3 に示す。

【0061】

(1) 固有粘度 (cps) : 25℃でブルックフィールド粘度計 (No. 41 スピンドル) で測定

(2) 硬化されていない樹脂組成物の屈折率

各々の樹脂組成物の屈折率はアッペ屈折計 (Abbe's Refractometer) を用いて 23℃でナトリウム D ライン (波長 589.3 nm) で測定した。

【0062】

(3) 屈折率 (硬化されたフィルム)

それぞれの組成物を 1500~3000 rpm の速度で 20~30 秒間シリコンウエハ上にコーティングし、コーティングされた樹脂をフュージョンランプを用いて 100 mJ/cm² の UV で光硬化させ、さらに 60~100℃で 10 分以上硬化させてシリコンウエハ上にコーティングされたフィルムを得た。厚さが 2~15 μm の硬化されたフィルムの屈折率をプリズムカプラー (Prism-Coupler, Sairon Co. Ltd.) を用いて 850 nm の波長で測定した。電場モードにおける屈折率 (n_{TE}) と磁場モードにおける屈折率 (

n_{TM}) との差 ($\Delta (n_{TE} - n_{TM})$) をコーティングされたフィルムの複屈折率とした。

【0063】

(4) 光透過度 (%T)

各樹脂組成物を $150\ \mu\text{m}$ の厚さにガラス基板上にコーティングし、その上に $100\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ のUVを照射して樹脂を硬化させた後、 $60\sim 100^\circ\text{C}$ で10分以上後硬化させて硬化された樹脂フィルムを得た。その後、フィルムサンプル (サイズ: $3\ \text{cm}\times 3\ \text{cm}$) を基板から取り外し、これの光透過度を $600\sim 1600\ \text{nm}$ の波長でUV-VIS-NIS分光光度計 (Varian社製、オーストラリア) で測定した。

【0064】

(5) 硬度 (AまたはD) : 光透過度測定と同じ条件で硬化させた試験片 (サイズ: $50\ \text{mm}\times 20\ \text{mm}\times 5\ \text{mm}$) の硬度をショア硬度計 (Shore Durometer Hardness) で測定した。

【0065】

(6) 硬化収縮率 (%) : ASTM D-792に従って測定した。

【0066】

(7) ガラス転移温度 (T_g) : 光透過度の測定時に用いられた試験片に対するガラス転移温度は動力学熱分析機 (Dynamic Mechanical Thermal Analyzer, DMTA) を用いて $25\sim 250^\circ\text{C}$ で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定した。

【0067】

(8) 熱分解温度 (T_d) : 窒素雰囲気の下で熱重量測定分析器 (Thermogravimetric Analyzer, TGA) を用いて $25\sim 700^\circ\text{C}$ で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定した。

【0068】

(9) 貯蔵安定性 : 組成物を室温で6ヶ月間放置した後、外観を観察した。

【0069】

(10) 光損失 (dB/cm) : サンプル組成物の硬化されたフィルムの場合よりも低い屈折率を有する物質をシリコンウエハ上にコーティングし、その上にサンプル組成物をコーティングした後、屈折率測定で用いた試験片の製造にけると同様に硬化させた (フィルム)。得られた硬化フィルムの光損失をプリズムーカブラー (Sairon社製) で測定した。

10

20

30

【表 3】

| | | 実施例 | | | | | | | | | | 比較例 |
|---|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|----------|--------|--------|----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 1 |
| 液 状 | 粘度(cPs) | 250 | 350 | 150 | 200 | 250 | 350 | 350 | 450 | 250 | 350 | 300 |
| | 屈折率 | 1.414 | 1.434 | 1.405 | 1.425 | 1.392 | 1.412 | 1.440 | 1.452 | 1.423 | 1.440 | 1.481 |
| 硬 化 さ れ た フ ィ ル ム | 屈折率 | | | | | | | | | | | |
| | nTE | 1.4272 | 1.4471 | 1.4182 | 1.4383 | 1.4051 | 1.4254 | 1.4532 | 1.4655 | 1.4363 | 1.4532 | 1.4941 |
| | nTM | 1.4270 | 1.4469 | 1.4178 | 1.4381 | 1.4050 | 1.4252 | 1.4527 | 1.4651 | 1.4360 | 1.4530 | 1.4933 |
| | Δ | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 |
| | 光透過度(%) | 93 | 92 | 91 | 90 | 91 | 90 | 92 | 91 | 93 | 92 | 90 |
| | 硬度 | 38D | 65D | 75D | 80D | 80D | 85D | 70D | 75D | 40D | 70D | 85D |
| | 硬化収縮率(%) | 8 | 7 | 8 | 8 | 8 | 7 | 8 | 8 | 8 | 7 | 9 |
| | Tg(°C) | 93 | 120 | 99 | 118 | 102 | 122 | 100 | 130 | 94 | 120 | 90 |
| | Td(°C) | 300 | 310 | 290 | 280 | 300 | 310 | 310 | 315 | 300 | 310 | 300 |
| | 貯蔵安定性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 外観 変化 | 外観 変化 | 良好 | 良好 | 外観 変化 |
| | 光損失(dB/cm) | 0.243 | 0.241 | 0.251 | 0.254 | 0.264 | 0.267 | 0.314 | 0.324 | 0.243 | 0.241 | 0.813 |

【0070】

光導波路の製造

〔実施例11〕

実施例1で得られたフッ素化された樹脂組成物をクラッド層としてシリコンウエハ上に3000rpmで30秒間スピンコーティングし、300Wの水銀ランプであるフュージョンランプを用いて100mJ/cm²のUVで光硬化させた後、次いで60～100℃で10分以上熱硬化させた。その上にフォトレジストを用いて目的とするパターンを形成し、パターン形成された基板の上にポリジメチルシロキサン層をコーティングした後、室温で放置して気泡を除去した。シロキサン樹脂を40℃で2時間硬化させた後、基板から取り外して硬化されたシロキサン樹脂モールド（コアサイズ：45μm）を得た。硬化されたシロキサン樹脂モールドを実施例2で得られた光硬化性樹脂組成物でスピンコーティングし、モールドのパターン部分を樹脂組成物で充填した。充填されたパターン部分の面がクラッド層と接触するように、コーティングされたシロキサン樹脂モールドをクラッド層がコーティングされたシリコンウエハ上に載せた。これらをフュージョンランプを用いて100mJ/cm²のUVで室温で5～15分間硬化させ、次いで60～100℃で10分以上熱硬化させた後、シロキサン樹脂モールドを取り外した。コア層の断面に対する電子顕微鏡写真と走査電子顕微鏡写真をそれぞれ図2Aおよび図2Bに示す。上部クラッド層として、実施例1で得られた樹脂組成物をコア層の表面上に1000rpmで20秒間スピンコーティングした後、100mJ/cm²のUVで室温で光硬化させ、次いで60～100℃で10分以上硬化させて光硬化性光導波路を得た。

【0071】

〔実施例12〕

実施例1および2の組成物の代わりに、実施例3および4で得られた樹脂組成物を用いたことを除いては、実施例11と同様な方法で光導波路を得た。

【0072】

光導波路の物性測定

実施例11および12で得られた光硬化性光導波路の物性を測定して下記表4に示し、この際、光伝播損失(propagation loss)は850nmの波長でカットバック方法(cu

10

20

30

40

50

t-back method) で測定した。

【表 4】

| | 実施例 1 1 | 実施例 1 2 |
|---------------|--|--|
| 光導波路の形態 | Buried type | Buried type |
| 屈折率差 (%) | 1. 3 9 % | 1. 4 0 % |
| コアサイズ | 4 5 μm \times 4 5 μm | 4 5 μm \times 4 5 μm |
| 光伝播損失 (dB/cm) | 0. 2 4 5 | 0. 2 1 4 |

10

【 0 0 7 3 】

前記結果から、本発明に従って少なくとも一つの（メタ）アクリロイル基を有するフッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマーを含む光導波路用のフッ素化された樹脂組成物は、光透過度、熱安定性および貯蔵寿命が高いだけでなく、複屈折率が低く、本発明の樹脂組成物からマイクロモールディング技法を用いて、従来のエッチング工程なしに UV 照射のみで光導波路を簡便に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 4 】

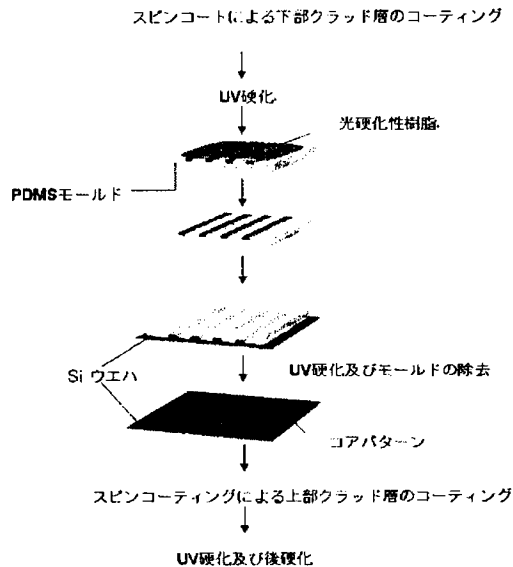
【図 1】本発明に従って、マイクロトランスファーモールド技法を用いて本発明の光硬化性物質から製造された光導波路の概略的な製造工程図である。

20

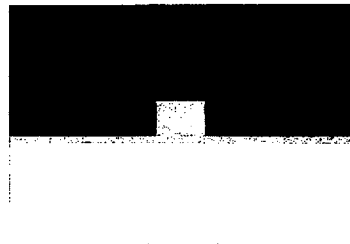
【図 2 A】本発明の実施例 1 1 で得られたコア層がコーティングされたウエハの断面に対する電子顕微鏡写真である。

【図 2 B】本発明の実施例 1 1 で得られたコア層がコーティングされたウエハの断面に対する走査電子顕微鏡写真である。

【図 1】



【図 2 A】



【図 2 B】



【手続補正書】

【提出日】平成16年5月3日(2004.5.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

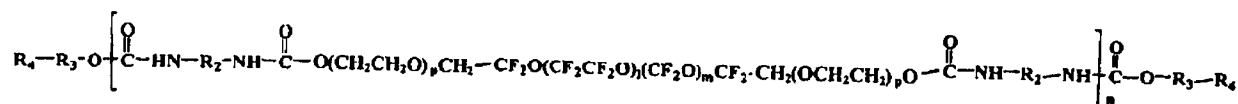
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(Ⅰ)のフッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマー。

【化1】



(Ⅰ)

(式中、

R₂は、炭素数6～100の芳香族または脂肪族炭化水素基；R₃は、炭素数2～10の芳香族または脂肪族炭化水素基；R₄は、メタ(アクリレート)基またはエポキシ基；

lおよびmは各々独立して正の整数；

pはゼロ(0)または正の整数である。)

【請求項2】

請求項1に記載の式(Ⅰ)のフッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマー、光反応性モノマーおよび光硬化性開始剤を含む、光導波路の製造に使用するための光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

前記フッ素化された光硬化性ウレタンオリゴマーが、ポリオールとジイソシアネートをウレタン反応触媒の存在下で反応させた後、得られた生成物と少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基および一つのヒドロキシ基を有するヒドロキシ(メタ)アクリロイル基、または少なくとも一つのエポキシ基および一つのヒドロキシ基を有するヒドロキシエポキシをウレタン反応触媒および重合開始剤の存在下で反応させることによって製造されることを特徴とする、請求項2記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項4】

前記ポリオールが500～10,000の平均分子量を有し、フッ素化されたパーフルオロポリエーテルポリオールまたはパーフルオロポリエーテル鎖の末端に非フッ素化ポリエーテル基を有するパーフルオロポリエーテルポリオールであることを特徴とする、請求項3記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項5】

前記ジイソシアネートが、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、1,6-ヘキサレンジイソシアネート(HDI)、1,8-オクタメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート(TM XD I)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4-ブromo-6-メチル-1,3-フェニレンジイソシアネート、4-クロロ-6-メチル-1,3-フェニレンジイソシアネート、2,4-ジイソシアネートで末端化されたポリ(1,4-ブタンジオール)トリレン、ジイソシアネートで末端化されたポリ(1,4-ブタンジオール)イソホロン、2,4-ジイソシア

ネートで末端化されたポリ（エチレンアジペート）トリレン、ポリ〔1，4－フェニレンジイソシアネート－コーポリ（1，4－ブタノール）〕ジイソシアネート、ポリヘキサメチレンジイソシアネート、2，4－ジイソシアネートで末端化されたポリ（プロピレングリコール）トリレン、ポリ（テトラフルオロエチレンオキシド－コージフルオロメチレンオキシド） α ， ω －ジイソシアネート、2，4－トルエンジイソシアネート、2，5－トルエンジイソシアネート、2，6－トルエンジイソシアネート、1，5－ナフタレンジイソシアネートおよびこれらの混合物からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項3記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項6】

前記少なくとも一つの（メタ）アクリロイル基および一つのヒドロキシ基を有するヒドロキシ（メタ）アクリレートが、2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシ－3－フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、4－ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、2－メタクリロキシエチル2－ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシ－3－アクリロイルオキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリカプロラクトンポリオールモノ（メタ）アクリレートおよびこれらの混合物からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項3記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項7】

前記少なくとも一つのエポキシ基と一つのヒドロキシ基を有するヒドロキシエポキシが、グリシドールまたはエポキシ化テトラヒドロベンジルアルコールであることを特徴とする請求項3記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項8】

前記光反応性モノマーが少なくとも一つの（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレートまたは少なくとも一つのエポキシ基を有する光反応性モノマーであることを特徴とする請求項2記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項9】

前記（メタ）アクリレートが、フッ素化された（メタ）アクリレートまたは非フッ素化（メタ）アクリレートであり、前記フッ素化された（メタ）アクリレートが、2－パーフルオロオクチルエチルアクリレート、2－パーフルオロオクチルメタクリレート、2，2，3，4，4，4－ヘキサフルオロブチルメタクリレート、2，2，3，3－テトラフルオロプロピルメタクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、2－パーフルオロアルキルエチルアクリレートおよび2－パーフルオロアルキルメタクリレートからなる群から選ばれ；前記非フッ素化（メタ）アクリレートが、2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシ－3－フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、2－（2－エトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、2－フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ポリカプロラクトン（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、イミドアクリレート、エトキシル化されたノニルフェノールアクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，3－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）ア

クリレート、エトキシ化ビスフェノール A ジ (メタ) アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ (メタ) アクリレート、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンジメタノールジアクリレート、トリス [2- (アクリロイルオキシ) エチル] イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキシド 3 モル付加されたトリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキシド 6 モル付加されたトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリス (アクリロオキシエチル) イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートからなる群から選ばれる請求項 8 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】

前記少なくとも一つのエポキシ基を有する光反応性モノマーが、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) アジペート、3-エチル-3-ヒドロキシメチル-オキセタン、1, 2-エポキシヘキサデカン、アルキルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルジグリコールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、PEG # 200 ジグリシジルエーテル、PEG # 400 ジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、PPG # 400 ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、プロピレンオキシド変形ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルおよびトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルからなる群から選ばれることを特徴とする請求項 8 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 11】

複屈折率が 1×10^{-4} 以下であり、熱分解温度が 300℃ 以上であり、屈折率を 1.38 ~ 1.54 の範囲に調節でき、粘度を 50 ~ 2000 cps の範囲に調節できることを特徴とする請求項 2 ~ 10 のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 12】

請求項 2 ~ 10 のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物を下部クラッド層としてシリコンウエハ上にコーティングした後、コーティングされた層を UV 照射によって光硬化させる段階；前記光硬化性樹脂組成物をコア層としてエッチングされたコアパターンを有するシリコンサンモールド上にコーティングした後、コーティングされたコア層をシリコンウエハ上にコーティングされた下部クラッド層に付着し、UV 照射によってコア層を光硬化させた後、シリコンサンモールドを除去する段階；および前記光硬化性樹脂組成物を上部クラッド層としてコア層上にコーティングした後、上部クラッド層を UV 照射によって光硬化させる段階を含む、光導波路の製造方法。

【請求項 13】

請求項 12 の方法によって製造された光導波路。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR02/02381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C08G 18/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 18/42, C09J 4/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Patent and applications for inventions since 1975

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA-on CD, KIPASS, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | US 6,017,603 A (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) Jan. 25, 2000 see the whole documents | 1-13 |
| A | JP 12-63766 A (JSR CORP, NIPPON TOKUSHU COATING KK) Feb. 29, 2000 see the whole documents | 1-13 |
| A | WO 96/23828A1(DSM N.V) Aug. 08, 1996 see the whole documents | 1-10 |
| A | JP 10-237392 A (SHOWA DENKO KK) Sep. 08, 1998 see the whole documents | 1-10 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 APRIL 2003 (07.04.2003)

Date of mailing of the international search report

07 APRIL 2003 (07.04.2003)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

LEE, Suk Ju

Telephone No. 82-42-481-8149



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR02/02381

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|---|
| US 6,017,603 A | Jan. 25, 2000 | EP 0768353 A4 US 6,284,185 B1 WO 09740115 A1 | Oct. 14, 1998 Sep. 04, 2001 Oct. 30, 1997 |
| JP 12-63766 A | Feb. 29, 2000 | WO 0011097 A1 US 6,440,519 B1 EP 1112330 A1 | Mar. 02, 2000 Aug. 27, 2002 Jul. 04, 2001 |
| WO 96/23828 A1 | Aug. 08, 1996 | JP 11-503768T2 EP 0807136A1 | Mar. 30, 1999 Nov. 19, 1997 |
| JP 10-237392 A | Sep. 08, 1998 | None | |

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷ F I テーマコード (参考)
G 0 2 B 6/12 G 0 2 B 6/12 N

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100075672

弁理士 峰 隆司

(74) 代理人 100109830

弁理士 福原 淑弘

(74) 代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74) 代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72) 発明者 キム、マル・ソン

大韓民国、キュンキード 4 2 5 - 8 5 7、アンサンシー、イードン、ナンバー 5 4 0 - 5 2 0 1

(72) 発明者 オー、ウォ・ジョン

大韓民国、キュンキード 4 2 5 - 1 6 0、アンサンシー、イードン、ナンバー 5 4 9 - 2 2 0 3

(72) 発明者 ビュン、ヒュン・ホ

大韓民国、キュンキード 4 2 1 - 1 9 0、ブチョンシー、オジョング、コガンボンードン、ナンバー 2 5 2 - 1

(72) 発明者 キム、ジュン・ウク

大韓民国、キュンキード 4 4 9 - 7 6 1、ヨンギンシー、スジ・ユプ、ボウオン・アパートメント 1 0 1 - 1 0 0 5

(72) 発明者 ハン、クワン・ソ

大韓民国、ソウル 1 3 5 - 2 7 0、カンナムグ、ドゴクードン、ヨクサム・ラッキー・アパートメント 1 0 3 - 1 3 0 7

(72) 発明者 オー、ジュン・ヒュン

大韓民国、キュンキード 4 3 1 - 0 6 0、アンヤンシー、ドンガング、クワンヤンードン、ヒュンダイヤモンド 6 - 1 0 4

F ターム (参考) 2H047 QA05

2H050 AB42Z

4J034 CA02 CB01 CC26 CC38 CC45 CC52 CC62 FA02 FB01 FC01

FD01 FE08 HA01 HA02 HA07 HB17 HC03 HC12 HC13 HC17

HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 JA42 RA13

RA14

4J036 AB01 AB09 AB10 AJ01 AJ09 AJ10 AJ17 AK19 JA15

4J127 AA01 AA03 BB031 BB111 BB221 BC021 BC151 BD441 BD471 BE21Y

BE211 BE24Y BE241 BF17X BF171 BF62X BF621 BF63X BF631 BG04X

BG04Y BG041 BG05X BG051 BG08X BG081 BG14X BG141 BG17Y BG171

BG27Y BG271 BG28X BG281 CB151 CB152 CC061 CC092 FA22

【要約の続き】

る)。

(7)

26

corr. JP2005-519146

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
4 September 2003 (04.09.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/072625 A1(51) International Patent Classification⁷: C08G 18/42

(21) International Application Number: PCT/KR02/02381

(22) International Filing Date:
18 December 2002 (18.12.2002)

(25) Filing Language: English

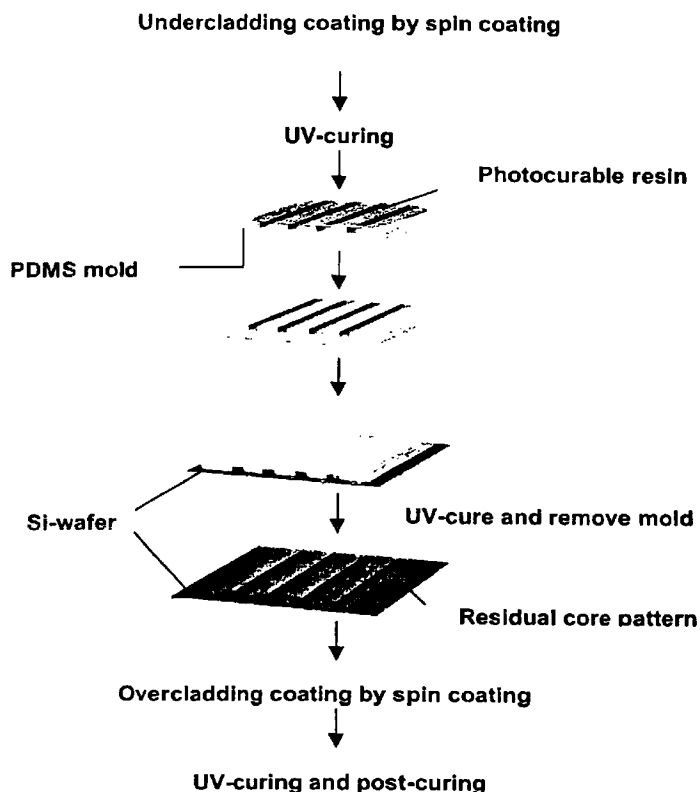
(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
2002-11002 28 February 2002 (28.02.2002) KR(71) Applicant (for all designated States except US): LU-
VANTIX CO., LTD. [KR/KR]; #403-2, Moknae-dong,
Kyungki-do, Ansan-si 425-110 (KR).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): KIM, Mal,
Soon [KR/KR]; 201, #540-5, I-dong, Kyungki-do,
Ansan-si 425-857 (KR). OH, Woo, Jeong [KR/KR]; 203,
#549-2, I-dong, Kyungki-do, Ansan-si 425-160 (KR).
BYUN, Hyun, Ho [KR/KR]; #252-1, Kogangbon-dong,
Ojeong-gu, Kyungki-do, Bucheon-si 421-190 (KR). KIM,
Jung, Wook [KR/KR]; Bowon Apt. 101-1005, Suji-eup,
Kyungki-do, Yongin-si 449-761 (KR). HAN, Kwan, Soo
[KR/KR]; Yeoksam Lucky Apt. 103-1307, Dogok-dong,
Kangnam-gu, Seoul 135-270 (KR). OH, Jung, Hyun
[KR/KR]; Hyundaimansion 6-104, Kwanyang-dong,
Dongan-gu, Kyungki-do, Anyang-si 431-060 (KR).(74) Agents: JANG, Seong, Ku et al.; 17th Fl., KEC Building,
#275-7, Yangjae-dong, Seocho-ku, Seoul 137-130 (KR).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,

[Continued on next page]

(54) Title: PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL WAVEGUIDE AND OPTICAL WAVEGUIDE MADE
OF THE SAME

(57) Abstract: A photocurable resin composition useful for preparing an optical waveguide comprises a fluorinated photocurable urethane oligomer of formula (I), a reactive monomer and a photocurable initiator: wherein: R_1 is $-\text{CH}_2\text{O}-$ or $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{O}-$; R_2 is an aromatic or aliphatic hydrocarbon group containing from 6 to 100 carbon atoms; R_3 is an aromatic or aliphatic hydrocarbon group containing from 2 to 10 carbon atoms; and R_4 is a (meth)acrylate or epoxy group.

WO 03/072625 A1



CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITON FOR OPTICAL WAVEGUIDE AND OPTICAL WAVEGUIDE MADE OF THE SAME

FIELD OF THE INVENTION

5 The present invention relates to a photocurable resin composition having improved thermal stability and optical transmittance, and optical waveguides made of the same via micro-molding technique.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 In the field of telecommunications, development of optical waveguide has been recognized as a critical issue enabling large capacity communications. Glass or other inorganic crystalline materials have conventionally been used as materials for producing optical communication parts such as an optical waveguide. These materials, however, have the
15 disadvantages of high cost and difficulty in processing.

 In recent years, polymer materials, such as PMMA (polymethyl methacrylate) and PS (polystyrene), have become more popular thanks to their lower cost and easier processing ability than glass or other inorganic crystalline materials. Use of such material can provide a film-type optical
20 waveguide with wider area and higher flexibility than the conventional ones. Such use also makes it possible to obtain a functional optical waveguide by incorporating functional compounds or functional groups into such polymer materials.

 However, PMMA and PS show absorption ascribable to C-H bonds in
25 their molecules in the near-infrared region, i.e., 1.0~1.8 μ m; and thus deuterated or fluorinated PMMA (that is, PMMA whose hydrogen atoms are substituted with deuterium or fluorine atoms) has been developed. Such deuterated or fluorinated PMMA shows absorption in the far-infrared region as shifted from the near-infrared region.

30 The above-described PMMA, PS and deuterated or fluorinated PMMA constituting a core of the optical waveguide, however, have low glass transition temperatures. For instance, both PMMA and deuterated PMMA have a glass transition temperature of about 100°C, so that these materials may easily be softened due to heat treatment, thereby having a low
35 thermal stability (see S. Imamura et al. Electronics Letters, 27, 1342, 1991).

 To solve the problem of low thermal stability, NTT Co., Ltd.